

неземистого компонента кварцевого песка, наименьший – шихта № 3 ($M_k=1,65$) при применении диатомита.

Для получения минерального волокна расплав должен иметь вязкость при температуре 1400 °С не выше 1,5 Па·с, а при 1500 °С – 0,5 Па·с. Установлено, что наименьшую вязкость в интервале температур от 1300 до 1400 °С имеет расплав шихты № 3 (на основе диатомита), наибольшую – расплав шихты № 2 (на основе кварцевого песка). Расплавы, полученные из шихт № 1, 3 и 4, имеют вязкость при температуре 1400 °С менее 1,5 Па·с. По сравнению с расплавом № 1 на основе габбро расплавы № 3 и 4 имеют меньшую вязкость (при температуре 1300 °С – не более 1,5 Па·с). При варке необходимо учитывать агрессивное воздействие стекломассы по отношению к огнеупору стекловаренной печи.

Таким образом, для получения минерального волокна могут быть рекомендованы трехкомпонентные шихты № 1 (на основе габбро), № 3 (на основе диатомита) и № 4 (с использованием ПШС).

УВЕЛИЧЕНИЕ ГЛУБИНЫ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ ПРИМЕНЕНИЕМ ТЕХНОЛОГИИ ГИДРОКРЕКИНГА В СУСПЕНДИРОВАННОЙ ФАЗЕ НА ЗАО «АНТИПИНСКИЙ НПЗ»

*Чистяков К. А., Белоусова О. А., Павлович О. Н.
УрФУ*

На основании анализа существующих схем переработки тяжелых нефтяных остатков, предложена технологическая схема гидрокрекинга гудрона в суспендированной фазе на ЗАО «Антипинский НПЗ» [1, 2]. Достоинства схемы – глубокая конверсия сырья (97-98 %), минимальный выход побочных продуктов, высокое качество получаемых легких фракций.

Активной фазой процесса является катализатор – молибденит (MoS_2) без носителя в форме нанопластин, образующихся на месте из нефтерастворимых первичных форм [2]. Наблюдения с помощью электронной микроскопии (просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения) выявили превосходную дисперсию катализатора. Большая часть MoS_2 присутствует в виде одиночных изолированных пленок. Явления наслоения (частицы из 2-3 пленок) охватывают лишь незначительную часть катализатора.

Поскольку металлы осаждаются в виде сульфидов, образующих отдельные фазы без интерференции с обнаженными активными центрами MoS_2 , катализатор практически не подвергается изменению в течение всего процесса, таким образом, исключается старение катализатора. Не требуется замена катализатора (и соответствующие выключения установки), типичные для всех каталитических процессов гидропереработки. В противоположность традиционным катализаторам на носителях, используемым в реакторах со стационарным и кипящим слоем, новый катализатор гидрокрекинга в суспендированной фазе не испытывает проблем забивки, обусловленной отложениями металлов и кокса в порах носителей. Снижение действия кокса, большая площадь поверхности и отсутствие диффузионных сопротивлений массопередаче помогают катализа-

тору быть более активным, чем катализаторы на носителях. Очень высокая удельная активность позволяет сохранять концентрацию катализатора на уровне нескольких тысяч млн^{-1} . Регулирование температуры с диспергированным катализатором однородное, тогда как катализатор на носителе может подвергаться местным перегревам. Применение суспендированных катализаторов без носителей особенно полезно в случае сырья, содержащего высокую концентрацию загрязнителей, в частности металлов и асфальтенов, в частности гудрона.

Превращение тяжелых продуктов в дистиллят инициируется термически через разрыв С-С связей и образование свободных радикалов. Реакции поглощения водорода быстро прекращаются и избегают механизма цепной реакции через β -расщепление свободных радикалов и их рекомбинацию, которая ведет к образованию кокса. Расстояние между пластинками MoS_2 в суспендированной фазе на несколько порядков ближе к размеру молекулы нефти, чем у любого катализатора на носителе. Это сокращает момент времени между образованием радикала и гидрогенизации на катализаторе, ограничивая тем самым образование кокса.

На установке предполагается перерабатывать 500 т в сутки гудрона (табл.1).

Таблица 1

Выход продуктов в процессе гидрокрекинга

Продукт	Выход, % мас.
Сероводород	2,2
Аммиак	0,8
Газы $\text{C}_1 - \text{C}_4$	4
Фракция (190-250 °С)	15
Фракция (270-340 °С)	53
Рециркулят (340 – 500 °С)	25

Расход водорода в процессе составляет 2,58 % [2].

Производительность реактора по сырью равна 620 т/сутки. Исходя из того, что плотность сырья равна 975 кг/м^3 , в реактор поступает $635,9 \text{ м}^3$ сырья.

Из рециркулята производится отбор остаточных углеводородов и металлов в размере 7 % от сырья [2], следовательно, рециркулята должно поступать 120 т в сутки. На рециркуляцию идет фракция 340–500 °С.

Кратность рециркуляции водорода равна $1200 \text{ м}^3/\text{м}^3$ [2]. При плотности водорода $0,09 \text{ кг/м}^3$ [3] массовый расход водорода, поступающего в реактор, равен 68,68 т в сутки.

Отношение катализатора к сырью равно 1:1000 [2]. Катализатор расходуется только во время продувки (отвод остаточных углеводородов и металлов), которая составляет 7 % от сырья [1], что соответствует 35 т/сут. На продувку идет тяжелый, непрореагировавший остаток, в котором и содержится катализатор (табл. 2).

Материальный баланс процесса гидрокрекинга

Статьи прихода			Статьи расхода		
Продукт	Кол-во, т/сут.	%, мас.	Продукт	Кол-во, т/сут.	%, мас.
1. Сырье:			1. Газы C_1-C_4	24,80	3,70
- свежее сырье	500	72,75	2. Фракция (190-250 °С)	93,0	13,87
- фракция (340–500 °С)	120	17,46	3. Фракция (270-340 °С)	328,60	49,0
2. Водород:			4. Сероводород	13,64	2,03
- свежий	16	2,33	5. Аммиак	4,96	0,74
- рециркулирующий	50,68	7,37	6. Водород на рециркуляцию	50,68	7,57
3. Катализатор:			7. Рециркулят:		
- свежий	0,035	0,005	- фракция (340 –500 °С),	120,0	17,89
- рециркулирующий	0,585	0,085	в том числе:		
			- катализатор	0,585	0,087
			- остаточные УВ + Ме,	35,0	5,22
			в том числе:		
			- катализатор	0,035	0,005
Итого:	687,30	100	Итого:	670,68	100

Невязка баланса равна 2,4 %, что находится в пределах допустимого.

Преимущества проектируемой технологии следующие. Получаемые фракции качественно отличаются от исходного сырья: – удаление металлов на 99 %; – снижение содержания коксового остатка по Конрадсону на 97 %; – снижение содержания серы на 85 %; – снижение содержания азота на 40 %. Из сырья по ходу процесса удаляются гетероатомы (серы, азота и кислорода), уменьшается содержание асфальтенов и металлов, также увеличивается соотношение Н/С.

Таким образом, выбранная технология гидрокрекинга гудрона в суспендированной фазе является современной, позволяющей максимально использовать тяжелое нефтяное сырье и, несмотря на малое внедрение этой технологии в настоящее время (построено лишь несколько опытных установок), в ближайшем будущем она станет основной технологией, увеличивающей глубину переработки нефти.

Библиографический список

1. Левинтер М.Е., Ахметов С.А. Глубокая переработка нефти. М.: Химия, 1992. 224 с.
2. Облагораживание сверхтяжелого сырья гидрокрекингом // Нефтегазовые технологии. 2010. № 6. С. 82-84.
3. Основные процессы и аппараты химической технологии: Пособие по проектированию / Г.С. Борисов, В.П. Брыков, Ю.И. Дытнерский. 2-е изд., перераб. и дополн. М.: Химия, 1991. 496 с.